

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-132924  
 (43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl. H01M 8/06  
 H01M 8/10

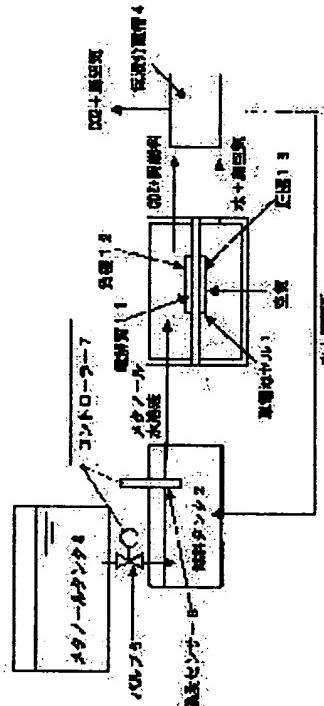
(21)Application number : 2001-332414 (71)Applicant : YUASA CORP  
 (22)Date of filing : 30.10.2001 (72)Inventor : OKUYAMA RYOICHI  
 NOMURA EIICHI

## (54) FUEL CELL SYSTEM DIRECTLY FEEDING METHANOL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell system directly feeding methanol which contributes to the increase of the volume energy efficiency and enhances safety.

**SOLUTION:** The fuel cell system comprises a unit cell 1, a fuel tank 2 and a tank 3 for high concentration methanol. In the unit cell 1 are installed a negative electrode 12 and a positive electrode 13 opposite each other, separated with an electrolyte 11 composed of a proton-conductive polymer film, and a structure for feeding a liquid fuel to the negative electrode 12 and a structure for feeding an oxidizing gas to the positive electrode 13. In the fuel tank 2 is stored a methanol aqueous solution as the liquid fuel to be fed to the unit cell 1. In the tank 3 is stored methanol, to be fed to the fuel tank 2, of a concentration higher than that of the methanol aqueous solution in the fuel tank 2, wherein the high concentration methanol feeding from the tank 3 is so controlled that the methanol concentration of the methanol aqueous solution in the fuel tank 2 agrees with a required concentration.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-132924

(P2003-132924A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/06  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/06  
8/10

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

A 5 H 0 2 6  
5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願2001-332414(P2001-332414)

(22)出願日

平成13年10月30日(2001.10.30)

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

(72)発明者 奥山 良一

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 野村 栄一

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 5H026 AA08

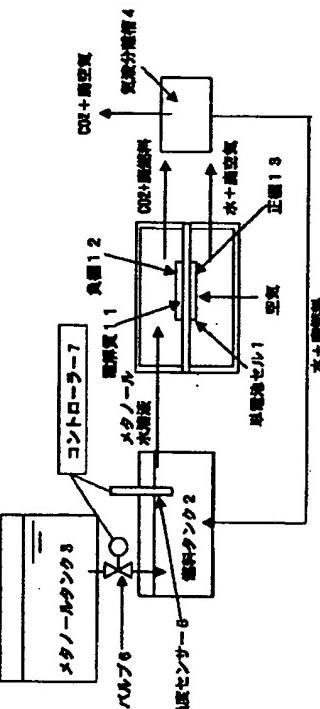
5H027 AA08 KK31 MM08

(54)【発明の名称】 直接メタノール形燃料電池システム

(57)【要約】

【課題】 体積エネルギー効率の向上に寄与することができ、安全性を高めることができる直接メタノール形燃料電池システムの構成を得る。

【解決手段】 単電池セル1、燃料タンク2および高濃度メタノールタンク3を備え、単電池セル1は、プロトン導電性固体高分子膜からなる電解質11を介して負極12と正極13とを対設し、前記負極12に液体燃料を、前記正極13に酸化剤ガスを供給する構成を設けたものであり、燃料タンク2には、単電池セル1に供給する液体燃料としてのメタノール水溶液が貯蔵され、高濃度メタノールタンク3には、前記燃料タンク2に供給する、前記メタノール水溶液の濃度より高濃度のメタノールが貯蔵されるようにし、前記燃料タンク2内のメタノール水溶液の濃度が所定値になるように、高濃度メタノールタンク3からのメタノールの供給を制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性固体高分子膜からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックと、前記単電池セルに供給する液体燃料としてのメタノール水溶液を貯蔵する燃料タンクと、前記メタノール水溶液の濃度より高濃度のメタノール水溶液を貯蔵する高濃度メタノールタンクとを備えた直接メタノール形燃料電池システムであって、前記単電池セルまたはセルスタックにはメタノール水溶液と酸化剤ガスを供給する構成および単電池セルの電気化学反応によって生成した反応生成物を排出する構成が備えられるとともに、前記単電池セルに供給されるメタノール水溶液の濃度が所定値になるように、高濃度メタノールタンクからのメタノール水溶液の供給を制御する構成が備えられていることを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。

【請求項2】 請求項1記載の直接メタノール形燃料電池システムにおいて、燃料タンクに貯蔵されるメタノール水溶液の濃度は1～20%に維持され、高濃度メタノールタンクに貯蔵されるメタノール水溶液の濃度は20～60%であることを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。

【請求項3】 請求項1または2記載の直接メタノール形燃料電池システムにおいて、高濃度メタノールタンクは燃料タンクより容積が大であることを特徴とする直接メタノール形燃料電池システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は直接メタノール形燃料電池システムに関するもので、さらに詳しく言えば、液体燃料としてのメタノール水溶液と酸化剤ガスとを直接供給して発電を行うことができる直接メタノール形燃料電池の安全性を高めることができる、携帯形小型電子機器用電源、コンピュータ用電源に最適なシステムの構成に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題や資源問題への対策が重視され、その対策の一つとして燃料電池の開発が活発に行われている。特に、燃料のメタノールを改質またはガス化せずに直接発電に利用する直接メタノール形燃料電池は、構造がシンプルで小型化、軽量化が容易であるという点で、携帯形小型電子機器用電源、コンピュータ用電源として注目されている。

【0003】 直接メタノール形燃料電池は、電解質の両側を負極と正極とで挟んで接合し、前記負極に燃料としてのメタノール水溶液を供給する構成を有し、前記正極に空気などの酸化剤ガスを供給する構成を有する単電池セルが複数個積層されたセルスタック、各単電池セルにメタノール水溶液を供給する構成、各単電池セルに酸化

剤ガスを供給する構成および各単電池セルの電気化学反応によって生成した反応生成物を排出する構成を備えてなり、各単電池セルにメタノール水溶液を供給する構成、各単電池セルに酸化剤ガスを供給する構成および反応生成物を排出する構成としては、流路溝とマニホールドを有するセパレータが知られている。

【0004】 すなわち、前記セパレータの流路溝やマニホールドは、負極にメタノール水溶液を供給し、正極に酸化剤ガスを供給する役割を果たすだけでなく、負極からは生成した二酸化炭素と反応に使用されなかった一部のメタノール水溶液を、正極からは生成した水と反応に寄与しなかった空気を、反応生成物とともに排出する役割も果たしている。

【0005】 このような直接メタノール形燃料電池は、負極にメタノール水溶液を供給し、正極に酸化剤ガスを供給すると、負極ではメタノールと水が反応する電気化学反応によって二酸化炭素が生成するとともに水素イオンと電子を放出し、正極では電解質を通過してきた前記水素イオンと空気中の酸素とが電子を取り込む電気化学反応によって水を生成し、外部回路に電気エネルギーを得ることができる。

【0006】 ところが、上記した直接メタノール形燃料電池に使用される電解質はプロトン導電性固体高分子膜であり、電解質としての役割は果たしているが、燃料のメタノールが透過しやすいという欠点があるため、反応に使用されなかったメタノールが電解質を通じて正極に到達し、これが正極で酸素と反応して二酸化炭素と水を生成し、燃料の利用率低下の原因になったり、正極の触媒上にメタノールが存在することによる正極電位の低下の原因になる。

【0007】 また、直接メタノール形燃料電池は、その出力特性の点からは、燃料の濃度を高くした方が好ましいが、燃料の濃度を高くすると、メタノールの透過（クロスオーバー）が多くなるため、メタノールの透過量の増加による効率の低下を考慮したうえで出力特性を定める必要があり、言い換えば、出力特性や効率が運転温度、燃料や酸化剤ガスの供給量などの運転条件に大きく依存するという特徴があった。

【0008】 従来、このような制約を少なくするものとして、最適条件のメタノール水溶液を燃料極側に供給する構造のものが知られていた。たとえば、特表平11-510311号（国際公開番号WO97/21256）公報には、アノードからカソードに透過してきた未使用的燃料とアノードで生成した炭酸ガスを分離し、分離された未使用的燃料とカソードで生成された水を混合した後、その濃度が最適値となるように濃度センサで検知しながら、純メタノールタンクまたは水タンクから液送ポンプによりメタノールまたは水を加える構造が提案されている。また、特開2000-21426号公報には、電気化学反応で生成した水と二酸化炭素を混合器に供給

し、あらかじめ混合器内に貯留されている水と反応させて炭酸を生成させ、この炭酸と燃料としてのメタノールを混合することにより、反応生成物を有効利用するとともに、燃料の利用効率の低下を抑制する構成が記載されている。また、特開平9-161860号公報には、電気化学反応で生成した水と炭酸ガスおよび未使用のメタノールから炭酸ガスを除去したものを、最適濃度に制御しながらポンプで循環させる構成が開示されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】このような直接メタノール形燃料電池は、メタノールを、クロスオーバーの発生による出力特性の低下が小さくできる濃度にしたうえでセルスタックに供給するものであり、これにメタノールを貯蔵する構成を備え、前記構成に上述した濃度のメタノールを貯蔵しようとすると、濃度が100%のメタノールの持つエネルギー密度が4300 kcal/kgであるのに対し、上述した濃度が3%であれば、それが129 kcal/kgになるため、メタノールを貯蔵する構成が大規模になって、燃料電池システムとしての体積エネルギー効率が大きく低下するという問題があつた。

【0010】また、上記した構成に、濃度が100%のメタノールを貯蔵しようとすると、引火の危険性が高まり、システムの安全性という点で好ましくないといった問題があった。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した課題を解決するためになされたもので、メタノールの持つエネルギー密度に着目しつつ、その引火性についての検討を行い、システムの安全性と体積エネルギー効率の両方が改善できる直接メタノール形燃料電池システムを得ることを目的とし、その請求項1記載の発明は、プロトン導電性固体高分子膜からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックと、前記単電池セルに供給する液体燃料としてのメタノール水溶液を貯蔵する燃料タンクと、前記メタノール水溶液の濃度より高濃度のメタノール水溶液を貯蔵する高濃度メタノールタンクとを備えた直接メタノール形燃料電池システムであつて、前記単電池セルまたはセルスタックにはメタノール水溶液と酸化剤ガスを供給する構成および単電池セルの電気化学反応によって生成した反応生成物を排出する構成が備えられるとともに、前記単電池セルに供給されるメタノール水溶液の濃度が所定値になるように、高濃度メタノールタンクからのメタノール水溶液の供給を制御する構成が備えられていることを特徴とし、その請求項2記載の発明は、請求項1記載の直接メタノール形燃料電池システムにおいて、燃料タンクに貯蔵されるメタノール水溶液の濃度は1~20%に維持され、高濃度メ

タノールタンクに貯蔵されるメタノール水溶液の濃度は20~60%であることを特徴とし、その請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の直接メタノール形燃料電池システムにおいて、高濃度メタノールタンクは燃料タンクより容積が大であることを特徴とする。

【0012】すなわち、請求項1、2記載の発明によれば、燃料タンクにはセルスタックの電気化学反応に適した濃度のメタノール水溶液を貯蔵し、高濃度メタノールタンクには引火の危険性がない濃度のメタノール水溶液を貯蔵し、燃料タンクに貯蔵するメタノール水溶液の濃度が所定値になるように制御しているから、システムの安全性を維持しつつ、その体積エネルギー効率の改善を図ることができる。また、請求項3記載の発明によれば、高濃度メタノールタンクは燃料タンクより容積を大にしているから、その体積エネルギー効率をさらに向上することができる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、その実施の形態に基づいて説明する。

【0014】図1は、本発明の実施の形態に係る直接メタノール形燃料電池システムの構成を示し、その特徴は、単電池セル1、燃料タンク2および高濃度メタノールタンク3を備え、前記単電池セル1は、プロトン導電性固体高分子膜からなる電解質11を介して負極12と正極13とを対設し、前記負極12に液体燃料としてのメタノール水溶液を、前記正極に酸化剤ガスとしての空気を供給する構成を設けたもので、前記燃料タンク2には、単電池セル1に供給するメタノール水溶液が貯蔵され、前記高濃度メタノールタンク3には、前記燃料タンク2に貯蔵されるメタノール水溶液の濃度より高濃度のメタノールが貯蔵されるようにし、前記単電池セル1には、さらにメタノール水溶液と空気を供給する構成および単電池セル1の電気化学反応によって生成した反応生成物を排出する構成が備えられ、燃料タンク2内のメタノール水溶液の濃度が所定値になるように、高濃度メタノールタンク3からのメタノール水溶液の供給を制御する構成を備えたことである。

【0015】図1に示した直接メタノール形燃料電池システムでは、単電池セル1を備えているが、この単電池セル1に代えて、単電池セル1を複数個積層したセルスタックにしてもよい。

【0016】図2は、前記単電池セル1の斜視図である。すなわち、図2に示したように、電解質11の両面に負極12と正極13が設けられ、電解質11に接触しない負極12の外側面に設けられた負極側セパレータ14と、電解質11に接触しない正極13の外側面に設けられた正極側セパレータ15によって挟持され、これらのセパレータ14、15の外側面には負極端子板16と正極端子板17が配され、燃料としてのメタノール水溶液と図示していない酸化剤ガスを供給する構成および反

応生成物としての二酸化炭素と空気と水を排出する構成を設けたエンドプレート18と締め付け用ボルト19で締め付けられた構造のものである。このような構成は単電池セル10が複数個積層されてなるセルスタック1であっても同様である。なお、前記セパレータ14、15は、材質がカーボン、金属などの導電性の材料がよい。

【0017】前記単電池セル1から排出された、反応生成物としての二酸化炭素と空気と水は、気液分離槽4に供給され、未反応のメタノールと水とは燃料タンク2に戻され、二酸化炭素と空気とは外部に排出される。これにより、燃料タンク2中のメタノール水溶液の濃度は徐々に低下するので、高濃度メタノールタンク3から高濃度のメタノール水溶液を供給し、単電池セル1に供給されるメタノール水溶液の濃度が所定値になるよう制御される。なお、高濃度メタノールタンク3から燃料タンク2にメタノール水溶液を供給する際、直接燃料タンク2にメタノール水溶液を供給する場合は、燃料タンク2内のメタノール水溶液を攪拌したり、燃料タンク2の寸法を小さくして燃料タンク2内のメタノール水溶液の濃度を均一にするようにした方がよく、気液分離器4から燃料タンク2に至る経路から供給する場合は、別途濃度を均一にするようにしなくともよい。また、単電池セル1に供給されるメタノール水溶液の濃度が所定値になるよう制御できれば、燃料タンク2から単電池セル1に至る経路に供給してもよい。

【0018】このメタノール水溶液の供給を制御する構成としては、燃料タンク2に設けた濃度センサー5と、燃料タンク2へのメタノール水溶液の供給路に設けたバルブ6と、前記濃度センサー5によって検出されたメタノール水溶液の濃度に基づいて前記バルブ6を制御するコントローラ7とからなるものがよい。

【0019】前記高濃度メタノールタンク3に貯蔵するメタノールの濃度を定めるために、濃度が100%のメタノールと、濃度が80%、70%、65%、60%、55%、50%のメタノール水溶液を、それぞれ綿製の糸に染みませ、ライターの火炎中に5秒間入れて引火するかどうかを調査したところ、濃度が65%以上のものは引火したのに対し、濃度が60%以下のものは引火しないことがわかったので、高濃度メタノールタンク3に貯蔵する濃度の上限を60%とした。また、このようない直メタノール形燃料電池の、他の電池に対する優位性を保つために、リチウムイオン二次電池の持つエネルギー密度より高い860kcal/kgになる濃度(20%)を下限とした。

【0020】また、燃料タンク2に貯蔵されるメタノー

ル水溶液の濃度は、メタノールの透過量の増加による効率の低下を考慮したうえで良好な出力特性が得られる範囲である1~20%に維持されるようにしている。そして、燃料タンク2内のメタノール水溶液の濃度が放電によって所定値より低下すると、これを濃度センサー5で検知し、コントローラ7によってバルブ6を開き、燃料タンク2内に上限濃度が60%のメタノール水溶液を供給し、燃料タンク2内のメタノール水溶液の濃度が所定値になる制御を行い、それが所定値に達するとコントローラ7によってバルブ6を閉じてその供給を停止するようにする。

【0021】上記した実施の形態の説明では、高濃度メタノールタンク3に貯蔵されるメタノール水溶液は燃料タンク2に貯蔵されるメタノール水溶液の濃度より高濃度であることを要件としており、この要件を満たすものであれば、電池の電気化学反応に悪影響を与えることがない、有機物質や無機物質が第3物質として含有されたものであってもよい。

【0022】また、高濃度メタノールタンクは容積を燃料タンクの容積より大にすることにより、その体積エネルギー効率をさらに向上させることができる。

【0023】さらに、上記した実施の形態の説明では、直接メタノール形燃料電池システムを、携帯形小型電子機器用電源、コンピューター用電源等の用途に用いることを前提に説明したが、高濃度メタノールタンクを燃料タンクや単電池セルまたは単電池セルを複数個積層したセルスタックを別置した大規模なシステムとして構成することもできる。

#### 【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明は、直接メタノール形燃料電池システムを構成するに際し、体積エネルギー効率の向上に寄与することができるとともに、安全性を確保する上で極めて有効であり、携帯形小型電子機器用電源、コンピューター用電源等に、その用途の拡大を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

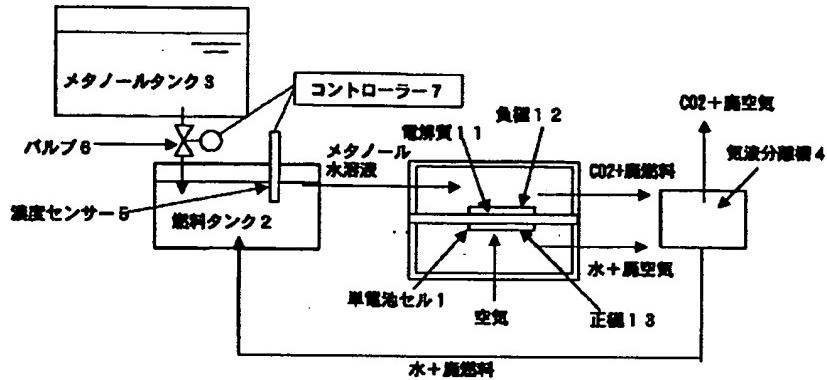
【図1】本発明の実施の形態に係る直接メタノール形燃料電池システムの構成を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る直接メタノール形燃料電池システムに使用する単電池セルの斜視図である。

#### 【符号の説明】

- 1 単電池セル
- 2 燃料タンク
- 3 高濃度メタノールタンク

【図1】



【図2】

